

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-338805  
(P2001-338805A)

(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 C 7/04

識別記号

F I  
H 0 1 C 7/04

テーマコード\*(参考)  
5 E 0 3 4

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-401346(P2000-401346)  
(22)出願日 平成12年12月28日(2000.12.28)  
(31)優先権主張番号 2 0 0 0 2 8 3 0 4  
(32)優先日 平成12年5月25日(2000.5.25)  
(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 300086056  
レトロン カンパニー リミテッド  
大韓民国 大田広域市大徳区新一洞 1688-24  
(72)発明者 李 忠 國  
大韓民国 大田広域市 西区 屯山2洞 957番地 バランセアパート 102棟 201号  
(72)発明者 梁 光 燮  
大韓民国 大田広域市 西区 葛馬2洞 402-2 双龍アパート 1棟 806号  
(74)代理人 100093067  
弁理士 二瓶 正敬

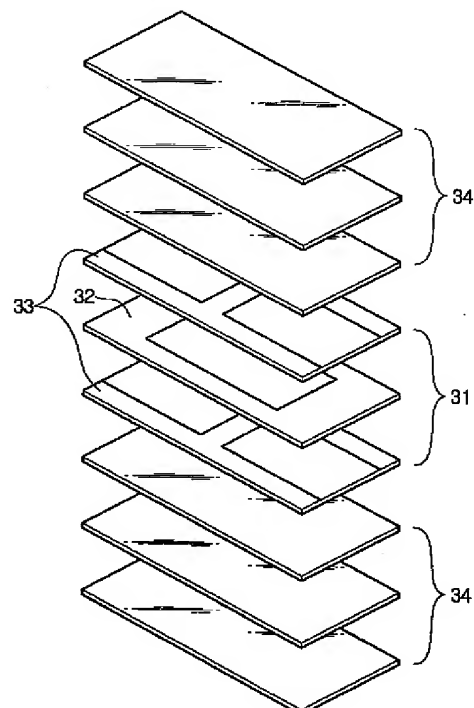
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スピネル系フェライトを利用した負の温度係数サーミスタ素子

(57)【要約】

【課題】 負の温度係数サーミスタ素子の保護層を改善して外部の環境変化による素子の安定性、特に、優秀な耐浸食性を持ちながらも低価で製造が可能な負の温度係数サーミスタ素子と、フェライト系組成物を利用して優れた耐浸食性ととも向上された熱的安定性を持つ単板形負の温度係数サーミスタ素子と、中間絶縁層または中間保護層としてフェライトシートを用いて多機能形負の温度係数サーミスタ素子を提供する。

【解決手段】 サーミスタ積層体と、積層体内に形成された内部電極と、積層体を外部と連結する外部連結用電極と、外部連結用電極と電気的に連結され、積層体の長手方向の両側面に形成される側面電極と、積層体の上下面に積層され、スピネル系フェライトを含有する外部保護層からなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 サーミスタ積層体と、

前記積層体内に形成された内部電極と、

前記積層体を外部と連結する外部連結用電極と、

前記外部連結用電極と電気的に連結され、前記積層体の長手方向の両側面に形成される側面電極と、  
前記積層体の上下面に積層され、スピネル系フェライトを含有する外部保護層からなることを特徴とする負の温度係数サーミスタ素子。

【請求項2】 負の温度係数サーミスタ層と、

前記サーミスタ層の上下面に積層され、スピネル系フェライトを含有する外部保護層と、  
前記サーミスタ層と外部保護層の長手方向の両端部をカバーするように形成される側面電極からなることを特徴とする負の温度係数サーミスタ素子。

【請求項3】 前記スピネル系フェライトは、ニッケル-亜鉛系フェライト、マンガニー亜鉛系フェライト、銅-亜鉛系フェライト又はそれらの混合フェライトの中のいずれか1つであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の負の温度係数サーミスタ素子。

【請求項4】 前記外部保護層は、負の温度係数サーミスタ素材とスピネル系フェライト素材の混合物からなることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の負の温度係数サーミスタ素子。

【請求項5】 前記混合物は、70～100重量%のスピネル系フェライト素材及び0～30重量%の負の温度係数素材からなることを特徴とする請求項4に記載の負の温度係数サーミスタ素子。

【請求項6】 第1及び第2サーミスタ積層体と、

前記第1及び第2サーミスタ積層体の間に位置するスピネル系フェライトを含有する中間保護層と、

前記第1及び第2サーミスタ積層体の内部に各々形成された内部電極と、

前記第1及び第2サーミスタ積層体の内部に前記内部電極と離隔されて各々形成され、前記第1及び第2サーミスタ積層体を外部と連結する外部連結用電極と、  
前記第1サーミスタ積層体の上面と前記第2サーミスタ積層体の下面に積層されるスピネル系フェライトを含有する外部保護層と、

前記各々の外部連結用電極と電気的に連結され、前記第1及び第2サーミスタ積層体と外部保護層の長手方向の両端部をカバーするように形成される側面電極からなることを特徴とする3端子形負の温度係数サーミスタ素子。

【請求項7】 前記スピネル系フェライトは、ニッケル-亜鉛系フェライト、マンガニー亜鉛系フェライト、銅-亜鉛系フェライト又はそれらの混合フェライトの中のいずれか1つであることを特徴とする請求項6に記載の3端子形負の温度係数サーミスタ素子。

【請求項8】 前記外部保護層及び中間保護層は、スピ

ネル系フェライトと負の温度係数サーミスタ素材の混合物からなることを特徴とする請求項6に記載の3端子形負の温度係数サーミスタ素子。

【請求項9】 前記混合物は、70～100重量%のスピネル系フェライト素材及び0～30重量%の負の温度係数の素材からなることを特徴とする請求項8に記載の3端子形負の温度係数サーミスタ素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は負の温度係数(Negative Temperature Coefficient: NTC)サーミスタ素子に係り、より詳細には、スピネル系フェライト組成物を保護層として使用した負の温度係数サーミスタ素子に関するものである。

【0002】

20 【従来の技術】負の温度係数(NTC)サーミスタ用素材は温度の上昇によって素子の電気抵抗が減少する半導電性セラミックとして、最近電子製品の多機能化によって温度センサ、回路補償用素子及び液位センサなどで広く用いられている。

【0003】一般的にこの負の温度係数サーミスタ素子は、マンガン酸化物である $Mn_3O_4$ のスピネル構造を基礎とし、ここにNi、Co、Fe、Cu、Al、Cr及びその他の微量成分が添加された組成を持つ。原子の観点から見ると、75～100mol%のMnを基本としてNi、Fe、Co、Cu、Al、Crの中で二つ又はそれ以上の複合酸化物から構成され、ここに、0～25mol%のV、B、Ba、Bi、Ca、La、Sb、Sr、Ti、Zrの中で一つ又はそれ以上の成分が添加されて酸化物形態をなす。すなわち、化学式で表示すると、 $M_xMn_{3-x}O_4$ の基本構造にNi、Fe、Co、Cu、Al、Crなどの元素が添加され、また、V、B、Ba、Bi、Ca、La、Sb、Sr、Ti、Zrなどの元素が少量添加剤として添加される形態を持つ。したがって、負の温度係数サーミスタ素子用組成物とは、通常 $M_xMn_{3-x}O_4$ を基礎としたセラミック素材を意味する。

【0004】一般的に負の温度係数サーミスタ素子は、前記原料の酸化物形態を所望する配合比で混合した後高温で熱処理して合成した粉末を使用し、素材の電気抵抗と温度特性などの関連物性が素材の組成と焼結温度によって変化するもので、組成によって焼結温度は950℃～1,400℃の範囲で実施され、焼結体の密度は5.2g/cc程度である。

【0005】以下、図6～図8を参考にして従来の表面実装形負の温度係数サーミスタ素子の製造方法について説明する。

【0006】図6は一般的な積層形NTC素子の製造方法を説明する流れ図である。一定の組成を持つようにMnを基本としたNi、Fe、Co、Cu、Al、Crの中で二つ又はそれ以上の複合酸化物と、添加物としてNi、Co、Fe、Cu、Al、La及びその他の微量成分が添加された複合酸化物を

混合し(1段階)、解砕して(2段階)、焼く(3段階)。

【0007】このように形成された酸化物を再粉碎して粉末を作った後(4段階)、これを溶媒と混合してスラリー(slurry)化した後(5段階)、テープキャスト法(tape casting)法を利用してシート(sheet)形態で成形する(6段階)。

【0008】このシートに電極形状を転写法または厚膜印刷法(screen printing)で形成した後に積層して温度と圧力を加えて一体化する(7段階)。素子の電気的特性はこの段階で形成される内部電極の構造の特性によって決定される。

【0009】一体化された積層体を単位素子の大きさに切断した後(8段階)、1,000℃～1,400℃で焼結する(9段階)。以後、焼結された焼結体を練磨して縁部をラウンド状でバレル練磨する(10段階)。

【0010】以後、側面電極を形成する。これは通常導電性ペーストを側面に塗布して焼成する方法により行われる(11段階)。次に、実際の回路にはんだ付けが容易に側面電極にSn/Pbを鍍金(12段階)すると最終製品が完成される。

【0011】図7及び図8は従来の積層形負の温度係数サーミスタ用素子の構造を示す構造図で、完成された負の温度係数サーミスタ素子は負の温度係数セラミック素材21の内部に内部電極22を含んだ状態になり、セラミック素材の両端には外部連結用電極23が形成されている構造である。また、外部連結用電極の外部には保護層24が形成され、素子の側面には側面電極25が形成されている。

【0012】負の温度係数サーミスタ用セラミック素材21は、一定の温度増加によって抵抗が減少する特性を提供するもので、一定の温度範囲内の直進性及び時間経過による特性変化を減少させる方向への素材開発がなされている。

【0013】前記積層形負の温度係数サーミスタ用素子の各構成要素別機能または作用について説明すると、まず、内部電極22は電子部品に用いられる時の最終抵抗を調節する役割をし、通常、銀(Ag)などを転写法もしくは厚膜印刷法により素子内に形成する。

【0014】外部保護層24は、内部電極を外部環境から保護する役割及び素子の厚さを調節する役割をする。この外部保護層24は、通常、負の温度係数サーミスタ用セラミック材料( $M_xMn_{3-x}O_4$ 系)で形成されている。したがって、外部保護層は製品の特性には影響を及ぼさないため素子の他の構成要素に比して精密に製造しなくても関係ない。

【0015】外部連結用電極23と側面電極25は、素子を電子機器内に装着する時に素子の抵抗を外部に連結する役割をする。

【0016】一般的な負の温度係数サーミスタ用マンガン系組成物( $M_xMn_{3-x}O_4$ 系)は、半導電性セラミックとし

て、導電性を一部保有しているため外部電極に鍍金層を形成する時に電極だけではなくセラミック焼結体にも鍍金される場合がある。

【0017】大部分の場合、鍍金工程中に鍍金液により焼結体の浸食が発生することもある。このような理由で、鍍金条件の選定が非常に難しく、非導電性保護層を形成して素子を保護した状態で鍍金することもある。実際の製品においては、鍍金しなくてもはんだ付け性が現できるAg/Pdのような高価な側面電極材質を主に使用する。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来は保護層を負の温度係数サーミスタ用材料( $M_xMn_{3-x}O_4$ 系)で形成しているが、前記のように外部保護層は製品の厚さを調節する役割などをするだけで、製品の特性には影響を及ぼさないため、高価な負の温度係数セラミックを利用することにより製品が高価になる問題点があった。

【0019】また、負の温度係数サーミスタ用マンガン系組成物は半導電性セラミックで、電気伝導性を一部保有しているため外部環境の変化に不安定で、さらに、鍍金などの工程においてセラミック焼結体が浸食される短所があった。これは多様な環境での安定性を確保する必要がある電子部品としては致命的な短所になる。もちろん、最終製品の外部に安全な保護層を追加して構成することもあるが、これは根本的な問題点の解決策ではなく、また、製品の価格を引き上げる問題があった。

【0020】したがって、本発明はこのような問題点に着眼して案出されたもので、その第1目的は、負の温度係数サーミスタ素子の保護層を改善して外部の環境変化による素子の安定性、特に、優秀な耐浸食性を持ちながらも低価で製造が可能な新規な構成の負の温度係数サーミスタ素子を提供することにある。

【0021】本発明の第2目的は、フェライト系組成物を利用して優れた耐浸食性とともに向上了れた熱的安定性を持つ単板形負の温度係数サーミスタ素子を提供することにある。

【0022】本発明の第3目的は、中間絶縁層または中間保護層としてフェライトシートを用いて多機能形負の温度係数サーミスタ素子を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するために本発明は、サーミスタ積層体、電気積層体内に形成された内部電極、前記積層体を外部と連結する外部連結用電極、前記外部連結用電極と電気的に連結され、前記積層体の長手方向の両側面に形成される側面電極及び前記積層体の上下面に積層されるスピネル系フェライトを含有する外部保護層からなることを特徴とする。

【0024】また、本発明は、負の温度係数サーミスタ層、前記サーミスタ層の上下面に積層されるスピネル系フェライトの外部保護層及び前記サーミスタ層と外部保

10

20

30

40

50

護層の長手方向の両端部をカバーするように形成される側面電極からなることを特徴とする。

【0025】また、本発明による3端子形負の温度係数サーミスタ素子は、第1及び第2サーミスタ積層体、前記第1及び第2サーミスタ積層体の間に位置するスピネル系フェライトの中間保護層、前記第1及び第2サーミスタ積層体の内部に各々形成された内部電極、前記第1及び第2サーミスタ積層体の内部に前記内部電極と離隔されて各々形成され、前記第1及び第2サーミスタ積層体を外部と連結する外部連結用電極、前記第1サーミスタ積層体の上面と前記第2サーミスタ積層体の下面に積層されるスピネル系フェライトを含有する外部保護層及び前記各々の外部連結用電極と電気的に連結され、前記第1及び第2サーミスタ積層体と外部保護層の長手方向の両端部をカバーするように形成される側面電極からなることを特徴とする。

【0026】好ましくは、本発明において前記スピネル系フェライトは、ニッケル-亜鉛系フェライト、マンガン-亜鉛系フェライト、銅-亜鉛系フェライト及びそれらの混合フェライトの中のいずれか一つであることを特徴とする。

【0027】また、前記外部保護層は、負の温度係数サーミスタ素材とスピネル系フェライト素材の混合物からなることを特徴とする。

【0028】好ましくは、前記混合物は、70～100重量%のスピネル系フェライト素材及び0～30重量%の負の温度係数素材からなる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明の好ましい実施例について詳細に説明する。

【0030】まず、本発明において前記課題を達成するため保護層が具備する条件は次のようであり、本発明で保護層とは「外部保護層」と「内部絶縁層」を全て指称する意味である。

【0031】すなわち、保護層は、本願の負の温度係数サーミスタ素子である $M_xMn_{3-x}O_4$ と結晶構造が類似で、化学的または電気的に安定で、原料を低価で購入できる条件を満足する必要がある。

【0032】以上のような条件を兼備した材料としては、酸化鉄粉末及びこれを基本としたスピネル系フェライト粉末が本発明の保護層の材料として適切である。

【0033】酸化鉄粉末( $Fe_2O_3$ )は、鉄鋼産業の副産物で高純度の原料を低価で獲得できる材料である。このような酸化鉄は、通常、マグネッtblanバイト(magnetoplumbite)系永久磁石とスピネル(spinel)系軟磁性体で使用される。

【0034】ここで、マグネッtblanバイト系フェライトは、通常、永久磁石の材料で用いられ、酸化鉄と結合する元素によって $SrO, 6Fe_2O_3$ または $BaO, 6Fe_2O_3$ で表示される。一方、本発明での主要構成要素であるスピネル

系フェライトとは、軟磁性材料を称することで、結合する元素によって $MnFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ などがある。物論、酸化鉄は負の温度係数サーミスタ素子の添加物として酸化鉄( $Fe_2O_3$ )それ自体が添加されることもある。

【0035】本発明の対象になるスピネル構造の軟磁性材料についてより具体的に説明すると、スピネル構造を持つ $MnFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ などは各々が磁性材料の主成分として広く利用でき、さらに、ここに非磁性成分である $ZnFe_2O_4$ が混入されると $M_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ の固溶体を形成し、 $ZnFe_2O_4$ の投入量に比例して電気的、磁気的性質が変わるMn-Zn系フェライト、Cu-Zn系フェライト及びNi-Zn系フェライトになる。

【0036】また、本明細書では特別に言及しない限り、スピネル系フェライトまたは軟磁性フェライトという用語は、前記Mn-Zn系、Ni-Zn系及びCu-Zn系フェライトまたこれらの混合物を意味し、通常のスピネル系フェライトの中で単相のスピネル構造を除外した意味として使用される。

【0037】より好ましくは、本発明のスピネル系フェライトは、透磁率及びその他の磁気的性質と電気的性質、焼結温度を調節するため、Al、Ca、Co、Cr、In、La、Pb、Si、V等の微量成分が単一または複合的に添加されることもある。例えば、Mn-Zn系フェライトはCa、Siなどを微量添加して電気抵抗を高めることができる。この組成は焼結密度が5.3g/cc内外であり、焼結温度が850℃ないし1,350℃まで素材の組成によって多様で、磁気的性質も大きく変化するため、適用分野に合わせる機能を具現することが非常に容易である。

【0038】一方、Ni-Zn系フェライトとCu-Zn系フェライトなどは負の温度係数サーミスタ用素材に比して電気絶縁性が優れているという長所もある。

【0039】以上のようにスピネル系フェライト組成物は本発明で追求する外部保護層の基本条件を満足させることができる。また、前記負の温度係数サーミスタ用素材とスピネル系フェライト組成物は、結晶構造、焼結密度、焼結条件などで非常に類似な物性を持っている。

【0040】したがって、本発明では相異なる組成を持つ前記二つの素材を一つの部品で一体化させることによって、電極が内装された形態の負の温度係数サーミスタにおいて、相対的に物質の特性が重要でない部分である保護層の材質としてスピネル系フェライトの絶縁性セラミックを使用し、前記保護層を除外したサーミスタ素子の材料としては従来の材料を使用する構造が提供できる。

【0041】以下、本発明の実施例について添付図面を参照してより詳細に説明する。

【0042】<実施例1>図1と図2を参照すると、図1は本発明の実施例1による上下面保護層にフェライト組成物を利用した負の温度係数サーミスタ素子の構造を示

す構造図、図2は図1による負の温度係数サーミスタ素子のグリーンシートの積層形態を示す状態図である。

【0043】前記図1及び図2を参照してその構成及び製造方法について説明すると、まず、ニッケル亜鉛系スピネルフェライト(Ni-Zn ferrite)素材を粉碎した後、テープキャスト法(tape casting)法により外部保護層用フェライトグリーンシート34を製造する。前記ニッケル亜鉛系フェライトは、66%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、16%の $\text{NiO}$ 、14%の $\text{ZnO}$ 、4%の $\text{CuO}$ の混合物99.5%に0.5%の $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ の微量成分の組成物から構成され、このフェライトグリーンシート34は、従来技術である図7及び図8の保護層24になる部分で、その構造は従来と同一であるが材料の組成が相違している。

【0044】その後、63%の $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、15%の $\text{NiO}$ 、20%の $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及び2%のその他の成分( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 単一又は複合物)の組成比で合成された粉末を利用して負の温度係数サーミスタ用グリーンシート31を製造する。これは図7及び図8の負の温度係数セラミック素材21に該当する構成で、粉末は一定組成比で計量された高純度原料を混合し、高温(900℃)で熟処理し、粗粉碎及び微粉碎工程を通じて製造される。ただし、前記保護層になるフェライトグリーンシート用フェライト系粉末は粗粉碎と微粉碎工程だけで用意する。

【0045】次に、負の温度係数サーミスタ用グリーンシート31に内部電極32及び外部連結用電極33を形成させた積層体を準備し、外部保護層用フェライトグリーンシート34とともに合計で9層を積層し、これを80℃以下で加圧して一体化させた後、前記積層体を1,130℃の酸化雰囲気中で塑性して側面電極35を形成すると、図2のような本実施例による負の温度係数サーミスタ素子が完成される。

【0046】図2の本実施例による積層形負の温度係数サーミスタ素子は、図7及び図8に開示された従来の積層形負の温度係数サーミスタ素子と外形的な構成は類似である。しかし、従来は外部保護層に高価なセラミック組成物を使用したのが、本実施例では比較的到低価で外部からの影響をあまり受けない素材であるスピネル系フェ

\* ライト組成物を用いて構成することが相違点である。

【0047】<比較例1>実施例1と比較するため、従来の負の温度係数サーミスタ用セラミック材料を外部保護層として使用した素子を製造した。

【0048】実施例1によりスピネル系フェライト系素材を外部保護層で使用した素子と比較例1の従来負の温度係数素材を外部保護層で使用した素子の特性を比較するため、次のような実験をした。

【0049】1. フェライト系外部保護層と負の温度係数サーミスタ用素子との接着力を検討するため製造された素子をバレル練磨機に入れて30分間練磨した。実験結果、実施例1及び比較例1の素子の全ての縁部は激しく練磨されたが、界面での分離現象は発生しなかった。すなわち、負の温度係数サーミスタ用素材とフェライト保護層の界面の接着温度が工程に影響を受けないほど十分に大きい値を持つことが確認できる。

【0050】2. 電気的特性を測定した結果、実施例1と比較例1との素子間にサーミスタの電気的特性の差が発見できなかった。すなわち、サーミスタ素子の電気的特性にフェライト保護層が影響を及ぼさないことが確認された。

【0051】3. 素子の耐腐食性を調査するためpH5のニッケル鍍金用液槽に18時間浸漬した。前記浸漬結果、フェライト保護層を使用した実施例1のサーミスタ素子は全然変化しなかったが、比較例1の外部保護層で負の温度係数素材を使用したサーミスタ素子では全般的に一部の浸食が発生した。

【0052】4. 熱的安定性を試験するため110℃の条件下で1000時間放置したが、実施例1及び比較例1はその変化が同一であった。

【0053】以上の結果を総合したものが表1で、実施例1による本発明のサーミスタ素子は、機械的接着力及び電気的特性は従来の負の温度係数サーミスタ用素子と同一であったが、耐浸食性では従来の素子に比して遥かに優れたことがわかる。

【0054】

【表1】

項 目	試験条件	実施例1	比較例1
練磨試験	12時間バレル練磨	剥離現状なし	剥離現状なし
電気的特性	$R_{25}$	~1KΩcm	~1KΩcm
	$B_{25/85}$	3600K	3600K
耐浸食性試験	ニッケル鍍金液 18時間浸漬	腐食なし	一部腐食
熱的安定性 $\Delta R/R_0$	110℃1000時間維持	~0.5%	~0.5%

【0055】<実施例2>マンガン亜鉛系(Mn-Zn)フェライトを外部保護層として使用した負の温度係数サーミスタ素子を製造した。製造方法は実施例1と同一であ

※り、使用された組成はNi-Zn系フェライトをMn-Zn系フェライトに代替した。

※50 【0056】実施例2により製造されたMn-Zn系フェラ

イト素材を外部保護層として使用した負の温度係数サーミスタ用素子と比較例1の従来の負の温度係数素材を外部保護層として使用した素子の特性を比較した結果を表\* 2に示した。  
【0057】  
【表2】

項 目	試験条件	実施例1	比較例1
練磨試験	12時間バレル練磨	剥離現状なし	剥離現状なし
電氣的特性	$R_{25}$	~1K $\Omega$ cm	~1K $\Omega$ cm
	$B_{25/85}$	3600K	3600K
耐浸食性試験	ニッケル鍍金液 18時間浸漬	腐食なし	一部腐食
熱的安定性 $\Delta R/R_0$	110℃1000時間維持	~0.5%	~0.5%

【0058】このようにMn-Zn系フェライト素材を外部保護層で使用した素子はNi-Zn系フェライト素材を外部保護層で使用した素子と差異点がないことがわかる。

【0059】すなわち、スピネル系フェライトの場合、フェライトの種類に関係なく外部保護層をスピネル系フェライトに代替した場合には、負の温度係数サーミスタ素子の電氣的特性などには変化がなく、さらに、耐浸食性は大幅に向上されることがわかる。

【0060】また、実施例1及び実施例2ではマンガン亜鉛、ニッケル亜鉛スピネル系フェライト各々を保護層としたが、マンガン亜鉛系及びニッケル亜鉛系フェライトはその物理的性質が類似であるため、これを混合して使用しても同一な効果が得られた。

【0061】<実施例3>Ni-Zn系フェライト粉末と負の温度係数サーミスタ素子用粉末を混合した後、これをシートで作成して外部保護層で使用して負の温度係数サーミスタ素子を製造した。

【0062】すなわち、実施例1及び実施例2はスピネ※

※ル系フェライト粉末を単独でシート状で作った後にこれを外部保護層で使用したが、実施例3はスピネル系フェライト粉末と負の温度係数サーミスタ素子用粉末を一定比率で混合してシート状で製造した後、これを外部保護層で使用して負の温度係数サーミスタ素子を作った結果を示す。

【0063】ここで、混合比率はフェライト粉末の重さと負の温度係数サーミスタ素子用粉末の重さの比を示す。例えば、混合比率が100であれば外部保護層をスピネル系フェライト粉末だけを利用したシートで製作したことを意味し、混合比率が0であれば外部保護層を負の温度係数サーミスタ用粉末だけを利用したシートで製作したことを意味する。

【0064】実施例3により混合された素材として外部保護層を製造した素子の特性を表3に示した。

【0065】

【表3】

混合比率 (重量%)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
練磨試験 (剥離現状の有無)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
電氣的 特性	$R_{25}$ (k $\Omega$ cm)	~1	~1	~1	~1	~1	~1	~1	~1	~1	~1
	$B_{25/85}$ (K)	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600
耐浸食性試験 (ニッケル鍍金液 18時間浸漬)	腐食 なし	腐食 なし	腐食 なし	一部 腐食	一部 腐食	一部 腐食	一部 腐食	一部 腐食	一部 腐食	一部 腐食	一部 腐食
熱的安定性 (110℃1000時間 維持、 $\Delta R/R_0$ )	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5	~0.5

【0066】練磨試験の結果を説明すると、外部保護層の材質によって剥離現状が変化しないことがわかる。すなわち、練磨試験は負の温度係数サーミスタ素子の両端部に形成された外部保護層と素子との間の結合程度を示す尺度で、スピネル系フェライトまたは負の温度係数サーミスタ用素子用粉末の全てが負の温度係数サーミスタ用素子と結晶格子の大きさ及び物理的特性があまり相違★50

★していないため素子と容易に接触することがわかる。

【0067】電氣的特性の場合にも材質によって大きく変化しない。負の温度係数の電氣的特性に影響を及ぼす因子は内部の負の温度係数サーミスタ用素子の化学的な構成と内部に設計される電極の大きさ及び形状により影響を受け、これも当然な結果である。

【0068】しかし、耐浸食性の場合には外部保護層で



## 11

使用される負の温度係数サーミスタ素子用粉末の含量が多くなるほどその特性が減少することがわかる。すなわち、耐浸食性の場合、(スピネルフェライト)/(負の温度係数サーミスタ素子用粉末)の比率が70%以下になると素子の外部に腐食が発生する。

【0069】したがって、外部保護層としてはスピネル系フェライトの中でいずれかを選択しても所望する耐浸食性改善効果が得られ、スピネル系フェライトと負の温度係数サーミスタ用素子を混合して保護層シートを形成する場合には、70～100重量部のスピネル系フェライト、0～30重量部の負の温度係数素材を含むことが好ましいことがわかる。

【0070】スピネル系フェライトと負の温度係数素材を混合して外部保護層を形成することは、実際工程では当然発生する廃棄処分しなければならない負の温度係数素材の再活用面において経済的であり、環境保護的な面で大きい意味がある。

【0071】以上のように外部保護層として軟磁性スピネル系フェライト組成物を使用することにより、耐腐食性が良好な負の温度係数サーミスタ素子を製作する新規な方法を提供した。

【0072】次に、前記軟磁性スピネル系フェライトを利用して単板形及び3端子形の負の温度係数サーミスタ素子を製造することについて記述する。

10

20

\*

## 12

\*【0073】<実施例4>図3は本発明の実施例4による単板形構造の表面実装形負の温度係数サーミスタ素子で、素子の中央には負の温度係数サーミスタ用素材51が形成されており、上部と下部に高抵抗値を持つ第2成分のフェライト系組成物からなった保護層52が形成され、両側面に側面電極53が形成されている。本実施例によるサーミスタ素子は通常の負の温度係数サーミスタ素子に比して内部電極が形成されていないことが相違である。

【0074】図3のような単板形負の温度係数サーミスタ素子で、外部保護層としてスピネル系フェライトシートを使用した場合には、実施例1、2、3で確認したような耐浸食性の改善以外にも負の温度係数サーミスタ素子の熱的安定性が改善される効果も得られる。

【0075】表4はMn-Ni系負の温度係数素材をサーミスタ層とし、保護層をZn-Cu系スピネル系フェライト層で構成した単板形負の温度係数サーミスタ素子(実施例4)と、スピネル系フェライトを保護層で構成しなかった単板形負の温度係数サーミスタ素子(比較例2)の特性を示す。この時、実施例4では比抵抗が $4\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ で、 $B_{25/85}$ 正数値が4,150Kである組成の負の温度係数用素材を基本とした素子を比較した。

【0076】

【表4】

項 目	試験条件	実施例1	比較例1
練磨試験	12時間バレル練磨	剥離現状なし	剥離現状なし
電気的特性	$R_{25}$	$\sim 100\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$	$\sim 70\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$
	$B_{25/85}$	4150K	4150K
耐浸食性試験	ニッケル鍍金液 18時間浸漬	腐食なし	一部腐食
熱的安定性 $\Delta R/R_0$	110℃1000時間維持	$\sim 0.5\%$	$\sim 2\%$

【0077】表4のように、スピネル系フェライトを外部保護層で使用した単板形負の温度係数サーミスタ素子は、耐浸食性もはるかに改善されて、熱的安定性もフェライトを使用しなかった場合に比して一層安定された値を持つことがわかる。

【0078】勿論、一般的な積層形負の温度係数サーミスタ用素子も約0.5%内外の抵抗変化率を示すため素子の内部的な特性が顕著に向上されたことは看做できないが、単板形負の温度係数サーミスタ用素子を製作する必要がある場合には必須的に発生する熱的安定性の低下現状をフェライト保護層を採択することにより画期的に改善したことに本発明の意義がある。

【0079】また、前記のように具現されたサーミスタ素子は、特に、抵抗が低い負の温度係数サーミスタ用素材を利用したが、素子の両端をスピネル系フェライト保護層で形成することにより、高抵抗を持つ素子を具現することが容易である長所がある。すなわち、内部に電極※50

40

※が形成された積層形構造の素子では25℃で抵抗値が1kΩから10kΩまでの範囲で負の温度係数サーミスタ素子を具現することが可能であったが、本発明で示した単板形構造を活用すると50kΩ、100kΩの素子も製作が可能であった。

【0080】保護層を持たない単板形負の温度係数サーミスタは、表面実装部品の特性上、大きさの制限により1種類の素材では多様な抵抗値を具現することができない。したがって、同一なB定数値(サーミスタ特性定数)を持った多様な抵抗値の素子を具現するためにはそれに合わせる多様な素材開発が必要で、フェライトを保護層で利用した場合、フェライト層とサーミスタ層の厚さを調節することにより、一つの素材に対して多様な抵抗値が具現できる長所がある。

【0081】特に、上部と下部に構成された高抵抗の素材は、(Ni、Zn)-Cu系フェライトを主成分とし、ここに負の温度係数サーミスタの母材成分を充填材(filler)と

して、その含量を変化させながら使用することもできる。抵抗が低い負の温度係数サーミスタ素材を基本として外部をフェライト系と負の温度係数サーミスタ用素材と適切に混合することにより、結果的に低抵抗の素子から高抵抗を持つ素子まで多様に負の温度係数サーミスタ素子が具現できる。この場合には充填材で使用する負の温度係数素材は、積層形負の温度係数サーミスタ用素子の製品生産時に蓄積された副産物を粗粉碎という簡単な工程を利用して約3mm程度で粉碎した後にフェライト成分に混合する。

【0082】<実施例5>実施例5は3端子形負の温度係数サーミスタ用素子に関し、温度補償形水晶振動子(TCXO)の場合、低温用の低抵抗サーミスタと高温用の高抵抗サーミスタの2個が使用される。

【0083】従来には一般的に各々の低温用及び高温用サーミスタを2個ずつ使用して一つのモジュールを形成したが、2個の素子を各々装着してモジュールを作る場合には費用上昇の問題があり、製造工程も当然に複雑になる短所があった。

【0084】本発明では補助部分にスピネル系フェライト組成物を使用して、すなわち、機能部分で負の温度係数サーミスタ用組成物2種、補助部分でスピネル系フェライト組成物2種を使用して前記2個のサーミスタを1個の3端子形で具現し、図4及び図5はその構造図である。

【0085】この基本的な構成は、下部に形成された電極で具現された低抵抗用素子は中間端子と右側端子を利用して外部に連結され、上部に形成された電極で具現された高抵抗用素子は中間端子と左側端子を利用して外部に連結されて、その具体的な具現方法は次のようである。

【0086】まず、フェライト用素材として5%のCuO、19%のZnO、66%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物99.5%に、その他に0.5%CaO又はSiO<sub>2</sub>の微量成分の組成比で合成された粉末を準備し、これを利用してグリーンシートを準備した。このグリーンシートは外部保護層61、71の役割をする。

【0087】中間保護層64、74用フェライト素材として、6%のCuO、19%のZnO、65%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物99.5%に、その他に0.5%のCaO又はSiO<sub>2</sub>の微量成分の組成比で合成された粉末を準備し、これを利用してグリーンシートを準備した。

【0088】負の温度係数サーミスタ用第1積層体62、72として、63%のMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、15%のNiO、20%のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とその他の微量成分2%(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単一又は複合物)の組成で合成された粉末を利用してグリーンシートを準備し、負の温度係数サーミスタ用第2積層体63、73として、50%のMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、20%のNiO、30%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とその他の微量成分2%(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の単一又は複合物)で合成され

た粉末を利用してグリーンシートを準備した。

【0089】負の温度係数サーミスタ用第1積層体と第2積層体との間に内部電極65、75と外部連結用電極66、76を形成した。

【0090】また、両端部に側面抵抗77を形成し、最終製品の電気抵抗は下部電極79により50~500Ω、上部電極78により5~45kΩの範囲を持つように設計した。

【0091】このように形成された、内部電極が形成されなかったグリーンシート、内部電極が形成されたグリーンシート、スピネル系フェライト材質のグリーンシートを整列した後に、熱加圧、同時塑性の工程を利用して一体化させた。

【0092】一方、ここで負の温度係数サーミスタ用第1積層体62、72と負の温度係数サーミスタ用第2積層体63、73素材の最適焼結温度は各々1,100℃、1,130℃であり、外部保護層61、71と中間保護層64、74用素材の焼結温度は各々1,100℃、1,050℃であった。さらに、全体積層体の同時塑性温度は1,100℃とした。

【0093】このように製造されたサーミスタ素子について外部端子を連結した後の特性を測定した結果、25℃での電気抵抗は下部で100Ω、上部で10kΩが容易に具現された。

【0094】以上のようにサーミスタ素材の機能を複合的に、例えば、直線形信号を得るため、使用するため相違な物性を持つ素子を直列、並列、または直列と並列を混合して連結して使用する場合が多い。本発明の組成物を適切に活用するとこのような複合機能を一つの素子で集積することが可能である。

【0095】このような複合機能の負の温度係数サーミスタ素子の具現は、基本的に本発明で追求した高抵抗のスピネル系フェライト組成物を外部保護層または中間絶縁層で使用するという発想の転換から可能であったことである。

【0096】

【発明の効果】以上のように本発明によると、前記素材の類似性を利用して表面実装形の負の温度係数サーミスタの製造において、素子の主要機能を発現する部分に負の温度係数サーミスタ用素材を利用し、保護層などの補助的な機能を要求する部分にスピネル系フェライト素材を利用して、一体化された単一部品を構成する負の温度係数サーミスタを提供した。したがって、スピネル系フェライト組成物を保護層に利用した本発明は次のような長所を持つ。

【0097】1. 保護層としてスピネル系フェライト組成物を利用して製造された本発明の負の温度係数(NTC)サーミスタ素子は優れた耐浸食性を持つ。

【0098】2. 保護層としてスピネル系フェライト組成物を利用して製造された本発明の単板形負の温度係数



サーミスタ素子の場合、優れた耐浸食性ととも向上された熱的安定性を持つ。

【0099】3. 中間絶縁層または中間保護層としてスピネル系フェライトシートを使用して多機能形負の温度係数サーミスタ用素子が製作できる。

【0100】4. 廃棄物で放置される負の温度係数素材をスピネル系フェライトと混合して外部保護層を形成することにより、優れた耐浸食性を持つ負の温度係数サーミスタ素子が製造でき、環境保護的な効果も得られる。

【0101】5. 低価の材料を保護層に使用することにより製品の全体的な価格を低下させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により上下面保護層としてフェライト組成物を利用した負の温度係数サーミスタ素子の構造図である。

【図2】図1による負の温度係数サーミスタ素子のグリーンシートの積層形態を示す形態図である。

【図3】本発明により上下面の保護層がフェライト組成物で構成された単板形負の温度係数サーミスタ素子の構造図である。

【図4】本発明により上下面保護層としてフェライト組成物を利用した3端子形負の温度係数サーミスタ素子の構造図である。

【図5】図4の3端子形負の温度係数サーミスタにおいて、積層前にグリーンシートが整列された形態を示す状態図である。

【図6】積層形負の温度係数サーミスタ素子の製造方法を示す説明図である。

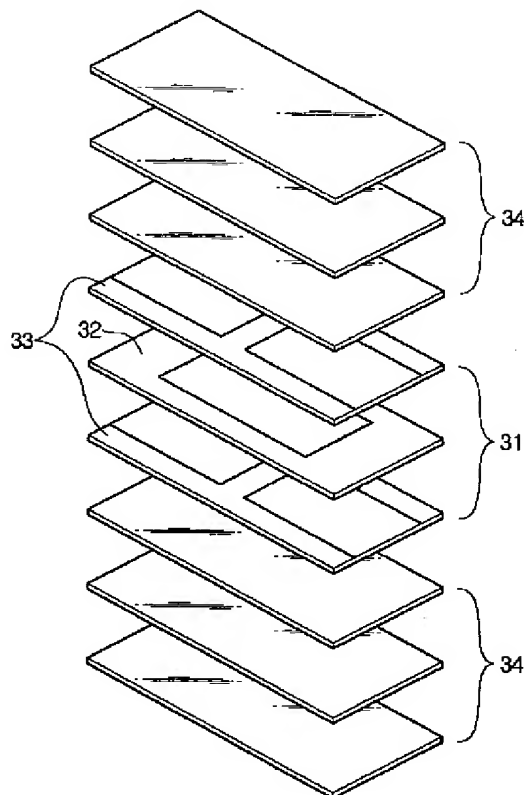
【図7】従来の積層形負の温度係数サーミスタ素子の構造を示す側面図である。

【図8】従来の積層形負の温度係数サーミスタ素子の構造を示す正面図である。

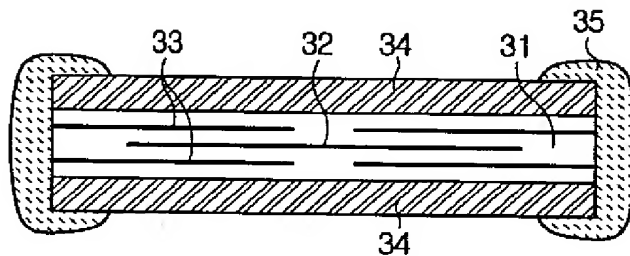
【符号の説明】

- 21、31、51、77 負の温度係数サーミスタ素材
- 22、32 内部電極
- 23、33 外部連結用電極
- 24、34 外部保護層
- 25、35、53 側面電極
- 62、72 負の温度係数用サーミスタ第1積層体
- 63、73 負の温度係数用サーミスタ第2積層体
- 64、74 フェライト系中間絶縁層または中間保護層
- 65、75 中央端子に連結された内部電極
- 66、76 側面電極と連結された内部電極
- 78 上部電極
- 79 下部電極

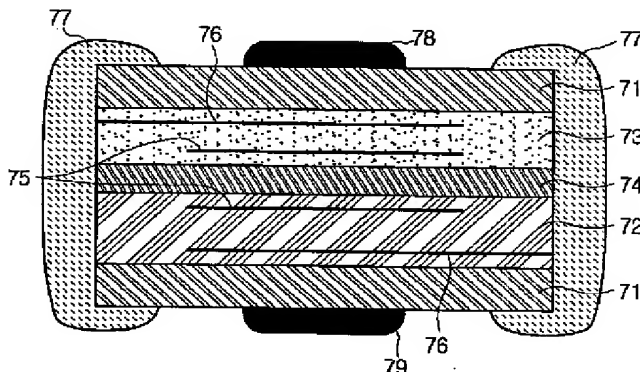
【図1】



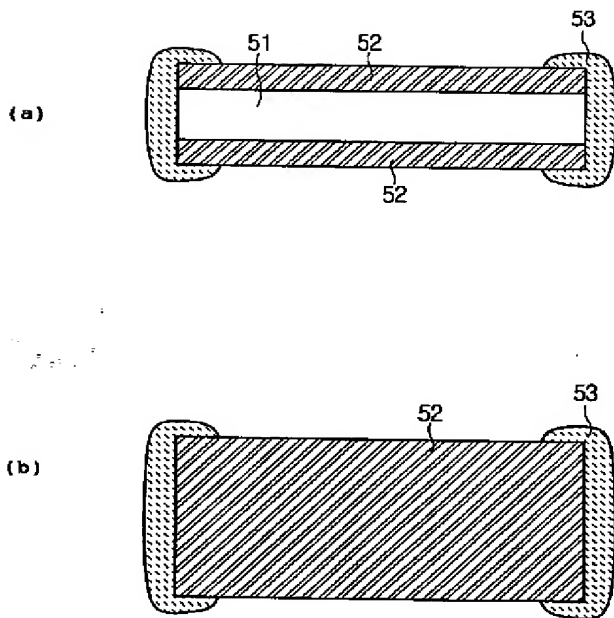
【図2】



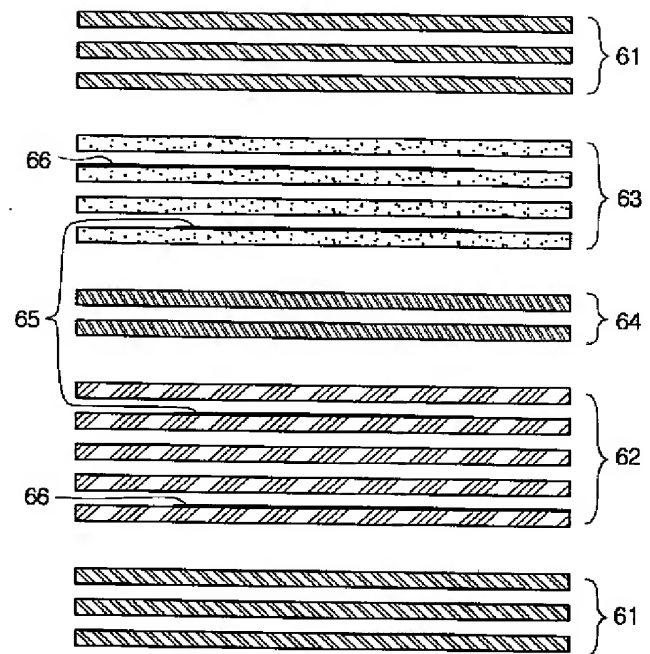
【図5】



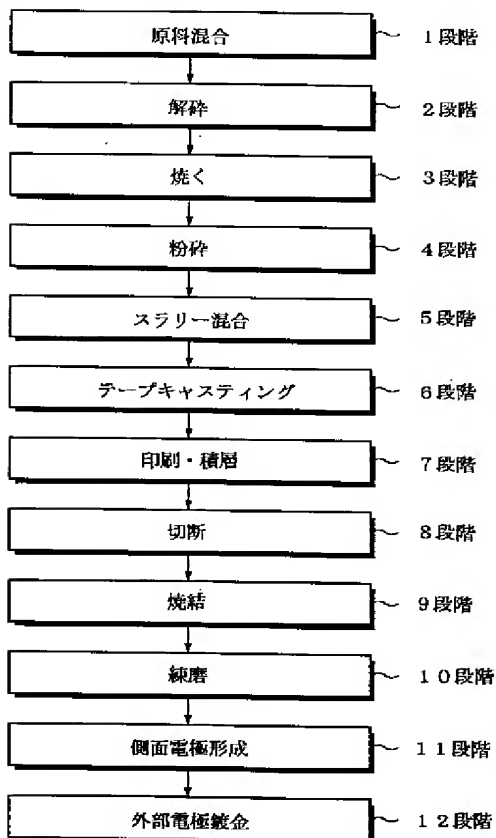
【図3】



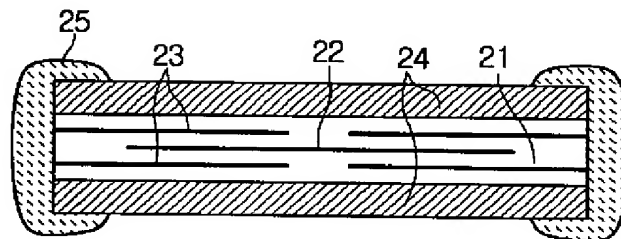
【図4】



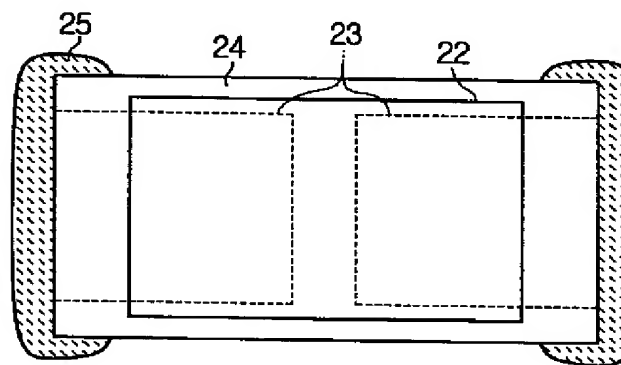
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 王 永 星

大韓民国 大田広域市 西区 葛馬2洞  
402-2 双龍パート 1棟 907号

Fターム(参考) 5E034 BA07 BC01 DA07 DB03 DB11

DC01 DC05 DE08

**PAT-NO:** JP02001338805A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2001338805 A  
**TITLE:** NEGATIVE TEMPERATURE  
COEFFICIENT THERMISTOR  
ELEMENT UTILIZING SPINNEL  
FERRITE  
**PUBN-DATE:** December 7, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
RI, CHUKOKU	N/A
RYO, KOSHO	N/A
O, EISEI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
RETORON CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP2000401346

**APPL-DATE:** December 28, 2000

**PRIORITY-DATA:** 2000200028304 (May 25, 2000)

**INT-CL (IPC):** H01C007/04

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative temperature coefficient thermistor element capable of being manufactured at a low cost

spite of the stability of the element by the environmental change of the outside, particularly excellent corrosion resistance by improving the protective layer of the negative temperature coefficient thermistor element, a veneer type negative temperature coefficient thermistor element having thermal stability improved together with excellent corrosion resistance by utilizing a ferrite composition, and a polyfunctional type negative coefficient thermistor element using a ferrite sheet as an intermediate insulating layer or an intermediate protective layer.

**SOLUTION:** The negative temperature coefficient thermistor element is composed of a thermistor laminate, internal electrodes formed in the laminate, electrodes for connection to the outside connecting the laminate and the outside, side face electrodes electrically connected to the electrodes for connection to the outside formed on both side faces in the longitudinal direction of the laminate and the external protective layers being laminated on the upper-lower surfaces of the laminate and containing spinel ferrite.

**COPYRIGHT:** (C)2001,JPO